На правах рукописи

Кириенко Дмитрий Александрович

## ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНО- И МИКРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Петрозаводск 2013

Работа выполнена на кафедре информационно-измерительных систем и физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет».

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор Стефанович Генрих Болеславович, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники, Петрозаводский государственный университет.

Официальные оппоненты:

Доктор педагогических наук, доцент Назаров Алексей Иванович, заведующий кафедрой общей физики, Петрозаводский государственный университет.

Доктор физико-математических наук, профессор **Плотников Геннадий Семенович**, профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты.

Защита состоится 6 декабря 2013 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.190.06 в Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина 33, ауд. 221.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Петрозаводского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук Пикулев В. Б. Актуальность темы исследования: В последнее время интенсивно развивается научное направление, связанное с получением и изучением нано- и микроструктур, к которым можно отнести системы на основе тонких пленок и нанонитей оксидов переходных металлов (ОПМ). В таких системах наблюдается ряд интересных физических явлений: высокотемпературная сверхпроводимость, фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП), электрохромный эффект, явление переключения. Исследование структур на основе ОПМ имеет прикладной аспект, а именно – новые приложения в микро- и оптоэлектронике.

Одним из широко распространенных способов получения микро- и наноструктур оксидов переходных металлов является использованный в данной работе золь-гель метод, обладающий целым рядом достоинств по сравнению с традиционными способами. Он простотой дешевизной, отличается И не требует сложного технологического оборудования, что чрезвычайно важно при массовом производстве [1]. Механические свойства золей и гелей позволяют применять их для получения волокон, плёнок и композитов путём нанесения золя на подложку. Наноразмерные пленки (30-200 нм), используемые в планарной технологии микроэлектроники, получают из золей методом центрифугирования, а нанонити и нанотрубки – методом электроспиннинга. Золь-гель технология проводить многие технологические процессы позволяет в регулируемых условиях. Например, успешно функционирующие защитные, проводящие и электрохромные плёнки можно формировать при температуре 250-450 °C [2]. Также метод позволяет наносить плёнки на поверхности различной формы и большой площади [3].

Одними из перспективных материалов для микроэлектронных, электрохимических и оптоэлектронных устройств являются диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) и триоксид вольфрама (WO<sub>3</sub>). Например, фазовый переход металл-полупроводник в VO<sub>2</sub> и обусловленный им эффект электрического переключения могут быть использованы для создания запоминающих устройств, высокочастотных транзисторов, сенсорных устройств. Триоксид вольфрама, обладающий электрохромными свойствами, перспективен для производства индикаторных систем с высокой контрастностью и низким энергопотреблением. Все это делает задачу получения и исследования структур на основе оксидов переходных металлов актуальной и значимой с практической точки зрения. Однако физико-химические основы получения таких объектов не ясны и неоднозначны, что требует проведения комплексных научно-исследовательских работ и обобщений.

Цели диссертации: разработка научных основ методик создания микро и наноструктур на основе оксидов ванадия и вольфрама. Комплексное изучение их свойств и отработка научно обоснованных методов их модификации и варьирования. В качестве прикладного аспекта работы предполагается разработка конструкции электрохромного оптического индикатора на основе оксида вольфрама и электронного переключателя на основе оксида ванадия.

В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработка методики синтеза пленок диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом.

2. Изучение зависимостей структуры и электрических свойств пленок диоксида ванадия (VO<sub>2</sub>) от условий их синтеза. Сопоставление полученных экспериментальных данных с известными моделями ФПМП.

3. Получение нанонитей способом оксилов ваналия электроспиннинга на основании модели, рассчитанной в рамках нестационарной электрогидродинамики теоретических методов свободных струй вязкой капельной жидкости конечной с электропроводностью, и исследование их свойств.

4. Разработка конструкции электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама, реализующей эффекты электрохимического и электрооптического изменения коэффициента пропускания, оптимизация ее параметров.

Научная новизна определяется тем, что в работе:

1. Изучено влияние условий нанесения пленок диоксида ванадия новой модификацией ацетилацетонатного золь-гель метода на параметры резистивного переключения и фазового перехода металлполупроводник.

2. Впервые получены нанонити пента- и диоксида ванадия из ацетилацетоната ванадила, изучены их свойства и определены условия влияния синтеза на параметры нанонитей.

3. Впервые показана применимость модели движения вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью в сильном электростатическом поле к формированию нанонитей из ацетилацетоната ванадила.

4. Предложена новая конструкция электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама, выдерживающей до миллиона переключений.

5. Предложено теоретическое объяснение принципа действия оптической ячейки на основе совмещения электрохимического и электрооптического механизмов изменения коэффициента пропускания.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанная ацетилацетонатная золь-гель метолика нанесения пленок диоксида ванадия может найти применение в различных электронных устройствах и чувствительных элементах сенсорных систем. В работе исследованы эффекты бистабильного переключения основе диоксида ванадия. Эти В структурах на структуры перспективны для использования в современных запоминающих разработанные устройствах. Кроме того, методики получения наноструктур на основе оксидов ванадия могут найти применение в энергетике, катализе, молекулярной электронике и водородной Электрохромные оптические ячейки co спектром мелицине. поглощения в области видимого излучения представляют интерес для применения в системах индикации и отображения информации.

## Основные положения выносимые на защиту:

1. Послойное нанесение пленок ацетилацетоната ванадила с инфракрасной сушкой каждого слоя и последующий многоступенчатый отжиг позволяют получить пленки диоксида ванадия с высокой степенью однородности.

2. В структурах Au-VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si(р-тип) с диоксидом ванадия, полученным предлагаемым методом, наблюдается энергонезависимое электрическое переключение.

3. Образование нанонитей оксидов ванадия в процессе электроспиннинга адекватно описывается моделью движения вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью в сильном электростатическом поле.

4. Механизм действия оптической ячейки с коэффициентом пропускания в прозрачном состоянии до 80%, временем отклика от 150 мс И временем жизни до миллиона переключений, которой электрохромный слой получен смешиванием пероксовольфрамовой кислоты (WO3·H2O2) и электролита на основе желатина, объясняется параллельно идущими электрохимическим и электрооптическим процессами.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: VIII международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2012), XIX international conference on chemical thermodynamics in Russia (Moscow, 2013).

Работа по созданию электрохромных индикаторов поддержана программой «Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2011» (УМНИК-2011), НИОКР: «Разработка электрохромной оптической ячейки на основе оксидов металлов», и министерством экономического развития Республики Карелия, НИОКР: «Разработка светофильтров с управляемой пропускной способностью, основанных на электрохромном эффекте в оксидах металлов» (№ 01201366223 от 11.07.2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей, из них 2 статьи опубликованы в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 статья – в зарубежном журнале и 2 статьи в сборниках трудов международных конференций. Перечень статей приведен в конце автореферата.

Вклад автора. Исследования выполнены в период с 2010 по 2013 гг. при непосредственном участии автора. Разработка методики синтеза диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом проведена при содействии д.х.н., профессора кафедры неорганической химии МГУ им. Ломоносова, Зломанова В. П. Синтез нанонитей разработка новой конструкция электрохромной оксида ванадия, ячейки основе вольфрама оптической на оксила И все экспериментальные измерения проведены автором. Им же написаны тексты программ.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 128 страниц, включая 3 таблицы, 67 рисунков и список литературы, содержащий 120 наименований на 12 страницах.

Благодарности: Автор выражает благодарность Г. Б. Стефановичу, О. Я. Березиной, В. П. Зломанову, А. Б. Черемисину, А. А. Величко и Н. А. Авдееву за помощь в подготовке эксперимента, полезные обсуждения и ценные рекомендации.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературных данных по теме Рассмотрены физико-химические свойства диссертации. оксидов частности переходных фазовый переход металлов, В металлполупроводник в оксидах ванадия и электрохромизм оксилов вольфрама.

Отмечено большое количество работ, посвященных получению тонких пленок и нановолокон VO<sub>2</sub> и других низших оксидов ванадия методами восстановления из золей. Объясняется это актуальностью таких исследований с точки зрения практических приложений.

Особое внимание уделено обзору теоретических И процесса электроспиннинга. экспериментальных исследований Определено, что на процесс электроспиннинга оказывают влияние следующие факторы [4]: параметры раствора (концентрация, вязкость, электропроводность), параметры установки (диаметр дозирующего сопла, объемный расход, расстояние и напряженность поля между дозирующим соплом и коллектором) и параметры окружающей среды (влажность, температура и др.).

В данном разделе также представлен обзор теоретических представлений о процессах, происходящих в структурах, обладающих электрооптическими свойствами. Проведен анализ наиболее изученных электрохромных материалов, который позволил выделить триоксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) как компонент для создания оптической ячейки. Выбор обусловлен тем, что WO<sub>3</sub> обладает хорошей механической и химической устойчивостью, высокой электронной проводимостью и низкой стоимостью его получения.

В заключении раздела конкретизированы основные задачи диссертационной работы.

**Глава 2** представляет собой описание технологии получения образцов и методик экспериментальных исследований.

Для получения пленок диоксида ванадия используется ацетилацетонатный золь-гель метод. Синтез пленок включает в себя следующие этапы: а) приготовление раствора (золя) ацетилацетоната ванадила (VO(acac)<sub>2</sub>) в метиловом спирте; б) нанесение золя на подложку методом центрифугирования, при этом золь превращается в

студенистый осадок (гель); в) ИК-прогрев (сушка) геля полученной пленки для удаления растворителя, частичного разложения (VO(acac)<sub>2</sub>) и образования центров кристаллизации диоксида ванадия (VO<sub>2</sub>); г) повторное нанесение на эту пленку золя, который при этом осаждается не на исходную подложку, а на подслой диоксида ванадия, образовавшегося при ИК-прогреве; д) ступенчатый термический отжиг нанесённых слоев в атмосфере влажного азота для формирования кристаллического VO<sub>2</sub>.

Получение нанонитей оксида ванадия производится методом приготавливается электроспиннинга. Для раствор ЭТОГО апетилапетоната ваналила в метаноле В качестве полимера поливинилпирролидон (PVP). применяется В установке для электроспиннинга используется медицинский шприц с диаметром иглы 0,7 мм. Подача жидкости из шприца осуществляется с помощью шприцевого насоса NE-300. В качестве коллектора для осаждения нанонитей используется алюминиевая фольга.

В качестве материала подводящих контактов для изучения электрофизических характеристик пленок и нанонитей оксида ванадия используется золото. Для формирования контактов выбран метод магнетронного распыления.

Сборка конструкции электрохромной оптической ячейки осуществляется следующим способом. На полимерную подложку с прозрачным проводящим покрытием (ITO) с помощью аэрографа под давлением 2 атмосферы наносится равномерным слоем смесь геля электрохромного компонента (гель пероксовольфрамовой кислоты) и полимерного электролита (водородно-ионный полимерный электролит на основе желатина). Конструкция сверху прижимается такой же подложкой с прозрачным контактным покрытием и отжигается в муфельной печи при различных температурах.

Исследование свойств, структуры и морфологии поверхности нанонитей диоксида ванадия пленок И проведено методами рентгенофазового анализа, атомносиловой микроскопии (АСМ) и электрофизических измерений на постоянном токе. Для проведения исследований температурных зависимостей сопротивлений пленок диоксида ванадия был создан измерительный комплекс на базе персонального компьютера (ПК), мультиметров «KEITHLEY 2000» и «КЕІТНLЕҮ 2400». Для изучения эффекта переключения в диоксиде ванадия используются гетероструктуры Au-VO<sub>2</sub>-Si с разными типами кремниевой подложки (п-тип и р-тип). Снятие вольтамперных характеристик образцов произведено с помощью зондоизмерительного

стенда. В состав стенда входят: два столика с закрепленными на них электроизмерительными иглами, микроскоп «Лабомет-2», подложкодержатель для образцов, мультиметр «KEITHLEY 2636А» и персональный компьютер.

Определение коэффициентов диэлектрических проницаемостей и тангенса угла диэлектрических потерь проведено с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Измерение модуля упругости электрохромных слоев проведено на анализаторе DMA242.

Оптические свойства электрохромных структур исследованы в видимом диапазоне частот. Спектральная зависимость коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  получена на спектрофотометре СФ-46. Рабочий диапазон длин волн 300-800 нм. Измерения  $T(\lambda)$  проводились в сравнении с пропусканием подложки. Для измерения времени переключения и числа циклов переключения электрохромной структуры разработана установка на базе ПК, микроконтроллера STM32F405, источника одномодового излучения ЛГН-208А (длина волны 630 нм) и фотоприемника. Установка позволяет отслеживать время изменения прозрачности структуры с точностью 1 мс.

Глава 3 содержит результаты рентгенофазового анализа и исследования электрофизических свойств структур на основе оксида ванадия.

Наибольшее влияние на фазовый состав и структуру пленок диоксида ванадия оказывает этап восстановительного отжига. Для управления конечной структурой пленок был выбран ступенчатый режим отжига, чтобы разделить протекание различных процессов, таких как отрыв и разрушение органических циклов в ацетилацетонате ванадила, появление центров кристаллизации, образование дальнего порядка и завершение кристаллизации VO<sub>2</sub>. Так как при отрыве и разложении органических циклов создаётся восстановительная атмосфера, которая может перевести ванадий в форму низших оксидов, было решено проводить отжиг в токе азота, пропущенного через промывалку с водой. Термическая диссоциация воды должна была создать определённое парциальное давление кислорода и предотвратить восстановление.

Исследование влияния режимов отжига на структуру пленок произведено с помощью рентгенофазового анализа. В результате определено, что для получения пленок диоксида ванадия толщиной 50-110 нм на кремниевых подложках необходимы следующие условия: концентрация раствора VO(acac)<sub>2</sub> в метаноле 0,125 моль/литр, послойная ИК сушка на воздухе при 150°C в течение 15 минут, поэтапный восстановительный отжиг в атмосфере влажного азота (нагрев от комнатной температуры до 550°С за 15 минут; отжиг при 550°С в течение 35 минут; нагрев до 600°С в течение 5 минут, скорость тока азота 0,37-0,7 см<sup>3</sup>/с). Дифрактограмма пленок, полученных при данных условиях, изображена на рис. 1.



*Рис. 1 — Дифрактограмма пленок на кремнии после восстановления VO(acac)*<sub>2</sub> *до диоксида ванадия.* 

После термообработки снимались температурные зависимости сопротивления пленок четырехзондовым методом. Качество восстановления, помимо РФА метода, оценивалось по наличию перехода металл-полупроводник при температуре 50-80°C. характерной для  $VO_2$ , по отношения величине удельных сопротивлений при 50°C и 80°C (р<sub>50°C</sub>/р<sub>80°C</sub>) соответственно в полупроводниковой и металлической фазах, а также по ширине петли гистерезиса на зависимостях р(Т).

Исследования электрических свойств полученных пленок диоксида ванадия проведены на структурах  $Au-VO_2$ -Si. Вольтамперная характеристика структуры, выполненная на кремнии р-типа с толщиной слоя диоксида ванадия ~80нм, представлена на рис. 2. ВАХ структуры имеет три устойчивых состояния, обозначенных на рисунке римскими цифрами, и обладает редким явлением двойного пробоя.

Процесс многостадийной формовки может быть объяснен введением трехслойной модели структуры при допущении, что в процессе нанесения VO<sub>2</sub> пленки финальный этап отжига при температуре 600°С мог инициировать рост промежуточного слоя из оксида кремния. Таким образом, высокоомное состояние I (рис. 2) обусловлено сопротивлением этого слоя. Подача напряжения на электроды приводит к пробиванию SiO<sub>2</sub> слоя, но при этом не затрагивается структура пленки VO<sub>2</sub>, и BAX переходит в состояние II

10

(рис. 2). Затем при дальнейшем увеличении тока структура окончательно формуется, образуя устойчивый канал переключения.



Рис. 2 — Вольтамперная характеристика структуры Au-VO<sub>2</sub>-Si (ртип). I – формирование проводящего канала; II – промежуточное состояние оксидной пленки; III – конечное состояние оксидной пленки.

2-3 – процесс электрического пробоя; 4-5 – формирование проводящего канала; 6-7 – фазовый переход металл-изолятор; 1-8 – положительная ветвь BAX.

На участке 6-7 ВАХ структуры Au-VO<sub>2</sub>-Si (рис. 2) наблюдается эффект электрического переключения, обусловленный переходом металл-изолятор (ПМИ). Олнако. В отличие от обычного переключения в сэндвич структурах на основе анодных оксидов, где характеристики переключения не зависят от приложенной полярности, здесь наблюдается зависимость параметров переключения ОТ временного фактора и приложенной полярности к электродам.

Подача отрицательного напряжения на золотой электрод (рис. 3, кривая I), приводит инициации эффекта электрического к вызванного ПМИ. Параметры эффекта остаются переключения, постоянными многократном И сохраняются при (>100pa3) циклировании в случае отсутствия смены полярности на контактах.

Однократное приложение положительного смещения (рис. 3, кривая III) с последующей подачей напряжения противоположного знака приводит к смещению параметров переключения (рис. 3, кривая II) относительного изначального положения в сторону увеличения значений пороговых напряжения и тока. При этом

состояние II (рис. 3) является метастабильным и исчезает за время одного циклирования, переходя в состояние I (рис. 3).



Рис. 3 — BAX структуры Au-VO<sub>2</sub>-Si(p-тип) после формовки конечного проводящего канала.

Такой эффект можно интерпретировать в рамках модели электронного управления переходом металл-изолятор в VO<sub>2</sub>. При положительной полярности напряжения («+» на металле) происходит инжекция неосновных носителей (электронов) из p-Si в VO<sub>2</sub>. Учитывая время жизни (т) нового (с повышенным напряжением) состояния, эти электроны захватываются на ловушечные (поверхностные) состояния в области границы Si-VO<sub>2</sub>. Для обеспечения электронейтральности лолжна осуществляться инжекция дырок в объем канала переключения из металлического контакта (т.е., фактически, уход из VO<sub>2</sub> в металл И, следовательно, уменьшение электронов концентрации свободных электронов в объеме VO<sub>2</sub>). В соответствии с уменьшение моделью ПМИ Мотта, концентрации свободных электронов (n) равноценно повышению температуры канала в точке переключения (T<sub>t</sub>). Именно это повышение T<sub>t</sub> и приводит к наблюдаемому увеличению напряжения переключения. После нейтрализации встроенного на границе раздела отрицательного заряда через некоторое время (~т) структура возвращается в исходное состояние, соответствующее кривой I (рис. 3).

В данной главе также приводятся результаты аналитического исследования переключения и их сравнение с экспериментом в структурах Si-SiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>-Au. Показано, что переключение хорошо описывается моделью критической температуры, согласно которой ток, проходящий через VO<sub>2</sub>, нагревает его до температуры перехода T<sub>t</sub>.

Далее происходит ФПМИ, что проявляется на ВАХ как переключение с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Во второй главе также представлены исследования влияния параметры условий синтеза нанонитей на оксида ванадия. Приближенное численное моделирование условий формирования нанонитей произведено в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью.

Процесс формирования нити при электроспиннинге можно разделить на три стадии: формирование струи жидкого раствора в сопле иглы шприца; дрейф, расщепление и отверждение струи; формирование волокнистого слоя на подложке.

Условия существования стационарной струи капельной вязкой жидкости связаны с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от иглы заряженной сферической капли и могут быть выражены в виде (1) [4].

$$\begin{cases} \frac{9v^{2}Eu_{c}}{\xi We_{c}} + \frac{\xi^{2}}{Fr_{c}We_{c}} = 1\\ \frac{9\xi^{2}Eu_{c}}{4We_{c}} + \frac{4\xi^{3}}{9Fr_{c}We_{c}} = 1,\\ \frac{9\pi bFr_{c}}{Re_{c}} = (\xi^{2} - v^{2})^{2} \end{cases}$$
(1)

где Eu<sub>c</sub>=( $\pi^2 E^2 r_c^4$ )/(4 $\rho Q^2$ ) – критерий Эйлера, We<sub>c</sub>=( $2\pi^2 \alpha r_c^3$ )/( $\rho Q^2$ ) – критерий Вебера, Fr<sub>c</sub>=Q<sup>2</sup>/( $2\pi^2 r_c^3 g$ ) – критерий Фруда, Re = ( $2\rho Q$ )/( $\pi r_c \eta$ ) – критерий Рейнольдса,  $\xi = r^*/r_c$ , v = x/r<sub>c</sub>, E – напряженность электрического поля между иглой шприца и подложкой, r<sub>c</sub> – внешний радиус иглы шприца,  $\rho$  – плотность жидкости, Q – объемный расход жидкости,  $\alpha$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, g – гравитационная постоянная,  $\eta$  – вязкость, r<sup>\*</sup> - радиус капли, при котором наступает баланс электрического, гравитационного и поверхностного давлений, x – расстояние от сопла иглы до центра капли. При допущении, что  $\xi < 10$ , Eu<sub>c</sub>/We<sub>c</sub>>1/9, r<sub>c</sub> < 1 мм, а для жидкостей с  $\alpha > 10^{-2}$ H/м Fr<sub>c</sub>We<sub>c</sub>>1, можно преобразовать (1) к более простому виду (2).

$$\frac{45\pi E u_c F r_c}{W e_c R e_c} = 1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{W e_c}{E u_c}},\tag{2}$$

Вторая стадия электроспиннинга, включающая в себя расщепление струи жидкости, является важной компонентой процесса.

Расщепление струи позволяет формовать нанонити при меньших деформационных нагрузках и формирует спектр радиусов генерируемых волокон. Необходимым условием расщепления струи является превышение электрического давления на поверхности струи над капиллярным (3).

$$\frac{\pi^{1/6}\rho Q^2}{2,8\varepsilon_0 V_c \alpha^{1/2}} \left(\frac{\gamma}{\varepsilon}\right)^{5/6} > 1, \tag{3}$$

где  $V_c$  – электрическое напряжение на сопле,  $\gamma$  – электропроводность жидкости,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

На финальном этапе электроспиннинга происходят фазовые диффузию включающие себя молекулярную превращения, В испарение растворителя, растворителя к поверхности нити, образование волокнообразующего твердой фазы полимера. Определение оптимальных параметров тепломассообменных процессов (соотношение между разностью потенциалов и расстоянием между иглой и подложкой) происходило эмпирически.

На основании теоретических расчетов для синтезирования нитей оксида ванадия применены следующие параметры: смесь раствора (VO(acac)<sub>2</sub>) с PVP с соотношениями по массе от 1:0,5 до 1:3,5 ( $\rho$ =1,02-1,19 г/см<sup>3</sup>,  $\eta = 0,12$ -0,40 Па·с,  $\alpha = 0,039$ -0,058 Н/м,  $\epsilon \approx 14$ ,  $\gamma \approx 6,8*10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), скорость подачи раствора (W) 0,05-0,5 мл/ч, расстояние от сопла иглы шприца до подложки (L) 6-15 см, разность потенциалов ( $\Delta \phi$ ) между ними 10-20 кВ. Для проверки соответствия теории и эксперимента параметры синтеза нитей выбраны таким образом, чтобы включать в себя области как попадающие, так и выходящие за пределы критериев, описанных выше.

Экспериментальная зависимость диаметра полученных нитей при  $\Delta \phi$ =15 кB, L=10 см и W=0,25 мл/ч от концентрации полимера представлена на рис. 4. Изображения структур, полученных при концентрациях полимера 1,5:1 и 3,0:1 представлены на рис. 5а и рис. 56 соответственно.

При малых концентрациях полимера (участок 1 и 2, рис. 4) образование нитей практически не происходило или происходило с большими дефектами в виде капель. Дальнейшее увеличение концентрации полимера (участок 3 рис. 4) способствует уменьшению дефектов и улучшению качества синтезируемых нитей. Диаметр нитей при этом составляет 700-900 нм. При соотношении PVP:VO(AcAc)<sub>2</sub>>2,5:1 происходит резкий скачок диаметра (до 1200 нм) синтезируемых нитей (участок 4-5, рис. 4). Это объясняется 14

тем, что при такой концентрации полимера расщепление струи не происходит, и вместо нитей начинают образовываться трубки. При PVP:VO(AcAc)<sub>2</sub> > 3,5:1 полимер начинает застывать в игле шприца, и процесс электроспиннинга останавливается. Также с ростом концентрации PVP наблюдается видимое уменьшение длины нитей. В связи с тем, что нанонити оседают на подложку не линейно, провести измерения их длины возможно только приблизительно.



*Рис.* 4 — Влияние соотношения *PVP* и раствора *VO*(*AcAc*)<sub>2</sub> на средний диаметр синтезируемых нитей.



Рис. 5 — Фотографии нанонитей до (а,б) и после (в) отжига полученных при соотношении PVP:VO(AcAc)<sub>2</sub> 1,5:1 (а, в) и 3,0:1 (б) соответственно.

Увеличение диаметра и уменьшение длины нитей объясняется тем, что повышение вязкости приводит к росту энергетических потерь в жидкой струе при ее растяжении.

Скорость подачи раствора слабо влияет на диаметр нитей. Однако следует отметить ее влияние на качество нитей. При скоростях 0,05-0,15 мл/ч раствор застывает в игле шприца, что сильно отражается на процессе электроспиннинга, а при скоростях 0,40-0,50 мл/ч на подложке начинают образовываться дефекты в виде капель. Также эксперимент показывает, что с увеличением скорости подачи раствора существенно сокращается длина синтезируемых нитей. В среднем разница между длинами структур при скоростях 0,15 мл/ч и 0,60 мл/ч составляет примерно 60%.

Изменение разности потенциалов между иглой шприца и подложкой в пределах критериев (1) не оказывает сильного влияния на качественные или количественные характеристики синтезируемых нанонитей. Но при разности потенциалов меньшей 8 кВ образование нитей не происходит, а наблюдается эффект электрораспыления. При больших значениях напряженности поля происходит сильное разбрызгивание волокон, и велика вероятность пробоя между иглой и подложкой.

После процесса электроспиннинга и непосредственного синтеза нитей для удаления полимера производится их отжиг. Отжиг нитей происходит в муфельной печи в атмосфере влажного азота. После термической обработки диаметр волокон составляет от 80 до 600 нм и зависит от продолжительности и температуры отжига. РФА отожженных в течение 60 минут при температуре 500°С нанонитей (рис. 6) свидетельствуют о полном удалении полимера и образовании фаз  $V_2O_5$ .



Рис. 6 — Дифрактограмма отожженных в течение часа при T=500°C нанонитей, полученных при соотношении PVP:VO(AcAc)<sub>2</sub>=2:1. Штрихами показаны Брегговские позиции для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с параметрами решетки a= 11,4800Å, b= 4,3600Å, c= 3,5500Å.

Для измерения ВАХ отожженных нанонитей используется непроводящий материал (ситалл) с нанесенными через трафарет методом магнетронного напыления золотыми подводящими контактами.

ВАХ отожженных структур с различной концентрацией полимера представлены на рис. 7а и рис. 76. На графиках видно, что

фазовый переход в нитях наблюдается только при определенных режимах отжига ( $T \ge 450$  °C, время отжига  $\ge 60$  минут).



Рис. 7 — Вольтамперные характеристики отожженных нанонитей при соотношении PVP:VO(AcAc)<sub>2</sub> 2:1 (а) и 3:1 (б) при разных режимах отжига. 1 – T=400°C в течение 40 минут, 2 - T=450°C в течение 40 минут, 3 - T=450°C в течение 60 минут, 4 - T=500°C в течение 60 минут и нагрев до T=600°C в течение 10 минут.

При сравнении ВАХ нанонитей, синтезированных при разных концентрациях полимера, отмечено, что увеличение соотношения PVP:VO(AcAc)<sub>2</sub>, приводит к увеличению диаметра волокон, а, следовательно, и к увеличению их проводимости.

Экспериментальные исследования хорошо согласуются С формирования смоделированными критериями нанонитей И показывают, что наилучшее качество нанонитей достигается при следующих условиях: соотношении полимер-ацетилацетонат ванадила в диапазоне от 2,5:1 до 3:1, расстояние от иглы до подложки 10-15 см, разность потенциалов – 15 кВ, скорость подачи раствора 0,25 мл/ч, отжиг в атмосфере влажного азота при температуре T=500°C в течение 60 минут с последующим нагревом до T=600°C в течение 10 минут (рис. 5в).

В **главе 4** представлены результаты исследования оптических и электрохимических процессов, происходящих в оптической ячейке на основе электрохромного оксида вольфрама.

Электрохромный слой внутри оптической ячейки представляет собой полимерную пленку (желатин и глицерин), внутри которой в виде связанных между собой капель распределен золь пероксовольфрамовой кислоты. Размер капель (R) внутри желатинглицериновой пленки зависит от соотношения (c) электрохромного материала и полимера (R ~  $c^{1/3}$ ). В процессе отжига оптической ячейки происходит преобразование вольфрамовой кислоты и внедрение в матрицу полимера (Polymer) ионов  $H_xWO_y$ , при этом капельная структура распределения электрохромного материала в полимерной пленке сохраняется.

Механизм окрашивания-обесцвечивания под действием приложенного к ячейке электрического поля включает в себя два параллельно идущих процесса.

Первый процесс связан с выходом под действием электрического поля из объема капли электронов и протонов. При этом электроны покидают d-орбитали  $W^{5+}$ -центров и окисляют их до  $W^{6+}$ -центров [5]. Заряд таких электронов скомпенсирован в пленке подвижными протонами в виде ионов H+. Электрохимическое уравнение может быть представлено в виде (4).

 $nH_xWO_3 \cdot Polymer \leftrightarrow nWO_3 \cdot Polymer + nxH^+ + nxe^-,$  (4)

Проводимость структуры при электрохимическом процессе обусловлена движением электронов и протонов в электрохромном слое. Величина заряда, прошедшего через структуру, позволяет оценить верхнюю границу массы (m) вступившего в реакцию вещества (4).

$$m = \frac{ItM}{Fz},\tag{5}$$

где I – ток, прошедший через структуру за время t, М – молярная масса вещества, z - зарядовое число ионов электролита.

Второй процесс, происходящий при окрашиванииобесцвечивании оптической ячейки, связан с переориентацией молекул капли внутри полимера под действием электрического поля и может быть интерпретирован в рамках приближенной модели сферического нематического жидкого кристалла (НЖК) с жесткой фиксацией молекул. Для описания эффектов светорассеивания в НЖК используется приближение аномальной дифракции, в рамках которой полное сечение рассеяния ( $\sigma$ ) определяется в виде (6).

$$\sigma = 2\sigma_0 \left[ 1 - \frac{2}{v} \sin v + \frac{2}{v^2} (1 - \cos v) \right], \tag{6}$$

где  $\sigma_0 = \pi R^2$  – геометрическое сечение рассеяния для сферической капли ЖК с радиусом R, а параметр v представлен в виде (7).

$$v = \frac{2\pi}{\lambda} 2R(n_{\rm {\tiny KK}} - n_{\rm {\tiny II}}), \tag{7}$$

где  $n_{xk}$  – показатель преломления ЖК на длине волны  $\lambda$ ,  $n_n$  – показатель преломления полимера. В таком случае коэффициент пропускания оптической ячейки с толщиной электрохромного слоя d, содержащего N капель в единице объема может быть выражен в виде (8).

$$T = \exp\left(-N\sigma d\right),\tag{8}$$

Изменение прозрачности структуры интерпретируется в рамках модели эффекта Фредерикса – при сильном поле, способном преодолеть силы упругости НЖК, произойдет переориентация директора и установится его новое стационарное напряжение. Пороговое напряжение ( $U_0$ ) перехода Фредерикса определяется в виде (9).

$$U_0 = \frac{d\pi}{R} \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon'}},\tag{9}$$

где d – толщина структуры, K – модуль упругости ЖК,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\Delta \varepsilon = (\varepsilon_{nap} - \varepsilon_{nep})$  – анизотропия диэлектрической проницаемости структуры.

Экспериментальное исследование электрохимических и электрооптических процессов производилось с использованием оптических ячеек, электрохромный слой которых получен описанным в главе 2 золь-гель методом.

Полученные структуры подвергались термической обработке в течение 30 минут в диапазоне температур от 250 до 500 °C. Структуры, отожженные при температуре до 300 °C, показали большее изменение коэффициента пропускания, но они быстрее приобрели слабую желтую окраску в обесцвеченном состоянии в результате процесса деградации (при превышении определенного числа циклов переключения). Отжиг структур при температурах выше 350 °C приводит к резкому увеличению затрачиваемой на обесцвечивание энергии, что связано с увеличением упругости электрохромного слоя и уменьшением его проводимости.

Вольтамперные характеристики после первого и стотысячного циклов переключения разработанной оптической структуры, представлены на рис. 8а и рис. 8б соответственно. Толщина рабочего слоя – 80 мкм, соотношение электрохромный компонент/электролит 1:10, средний коэффициент модуля упругости – 1,3·10<sup>-11</sup> H/м, анизотропия диэлектрической проницаемости при измерении методом импедансметрии составляет 5,44, радиус капли – 2,8 мкм, анизотропия показателя преломления – 0,1, сечение рассеивания на длине волны 630 нм – 45 мкм<sup>2</sup>.

В диапазоне падений напряжений от 0 В до 20 В каких-либо видов электрохимической или оптической активности не наблюдается (рис. 8аб). При дальнейшем повышении разности потенциалов наблюдаются два ярко выраженных пика (рис. 8а), связанных с электрохимическим изменением окраски слоя. Первый, слабый, происходит при 37 В. Второй, более выраженный, при 63 В. С увеличением числа циклов переключений происходит сдвиг пиков к более высокому потенциалу. После семидесятитысячного цикла переключения пики на вольтамперной характеристике соединяются (рис. 8б). Наблюдение сдвигов анодных пиков свидетельствуют о том, что состав электрохромного слоя непрерывно изменяется с увеличением числа циклов.



*Рис.* 8 — Вольтамперная характеристика оптической ячейки после 1 (а) и 100000 (б) циклов переключения.

Подобный эффект наблюдается также при других методах получения электрохромных пленок и свидетельствует [5] о процессе осаждения электронно-изолирующих молекул (вольфрам + радикал электролита).

Изменение коэффициента прозрачности в зависимости от приложенного к структуре напряжения на 2 и 100000 цикле переключения представлено на рис. 9а и рис. 9б соответственно.

Зависимость коэффициента прозрачности от длины волны в окрашенном и обесцвеченном состоянии свежеприготовленной и деградировавшей после миллиона циклов переключения ячейки представлена на рис. 10а и рис. 10б соответственно.

Экспериментально измеренное пороговое напряжение (U)переориентации капель внутри электрохромного слоя составляет 63В. Теоретический расчет дает значение U = 36 В. Расхождение между расчетным и экспериментально измеренным значением U в основном обусловлено тем, что реальная форма капель представляет собой сплюснутый в плоскости пленки эллипсоид. Вследствие этого необходима модификация расчетной модели лля учета эллипсоидальной капли.

20



Рис. 9— Зависимость коэффициента пропускания на длине волны 630 нм от напряжения на 2 (а) и 100000 (б) цикле переключения.



Рис. 10 — Зависимость коэффициента пропускания от длины волны в окрашенном состоянии (сплошная линия) и обесцвеченном (штрихлиния) после 10 (а) и 1000000 (б) циклов переключения.

Время отклика (обесцвечивания) новой электрохромной ячейки при подаче напряжения 63 В составляет ≈150 мс, 80 мс из которых капель. Время перехода затрачивается переориентацию на в непрозрачное состояние ≈260 мс. Изменение коэффициента пропускания между состояниями – 74% (вклад электрохимического процесса  $\approx 15\%$ ). На основании значения плотности тока, прошедшего через структуру за время переключения, произведена оценка концентрации образовавшихся центров, которая составляет 0,01% от электрохромного общей массы компонента. После миллиона переключений контрастность ячейки падает на 50 %, при этом время отклика увеличивается до 210 мс, а время перехода в непрозрачное состояние – до 320 мс.

С увеличением числа циклов переключения наблюдается тенденция увеличения коэффициента пропускания при увеличении толщины слоя. При этом рост прекращается при толщине 60 мкм. Это свидетельствует о том, что электрохимическое окрашивание слоя происходит поэтапно, и при первом цикле переключения изменяет свой цвет лишь приповерхностный слой.

В конце главы 4 исследованы методы оптимизации разработанного электрохромного оптического индикатора. Фотографии оптической ячейки, выполненной на гибкой полимерной подложке в непрозрачном и обесцвеченном состоянии, представлены на рис. 11а и рис. 11б.



Рис. 11 — Электрохромная оптическая ячейка в непрозрачном (а) и обесцвеченном (б) состояниях.

В заключении перечислены основные результаты и выводы работы:

1. Разработана новая модификация способа нанесения пленок диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом. С помощью методики послойного нанесения пленок ацетилацетоната ванадила с инфракрасной сушкой каждого слоя и последующего многоступенчатого отжига получены однородные пленки диоксида ванадия.

2. Проведены исследования температурных зависимостей сопротивления и эффекта переключения в полученных пленках диоксида ванадия. Определено влияние условий нанесения пленок на параметры резистивного переключения и фазового перехода металлполупроводник.

3. На основе полученного диоксида ванадия созданы сэндвич структуры Au-VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si(р-тип), реализующие эффект электрического переключения с памятью. Определено, что механизм переключения описывается в рамках модели электронного управления переходом металл-изолятор.

4. На основании модели, рассчитанной в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью, определены значения основных параметров получения нанонитей 22

методом электроспиннинга (вязкость, концентрация, электропроводность раствора, расстояние и напряженность поля между дозирующим соплом и коллектором).

5. Проведены экспериментальные исследования влияния условий протекания процесса электроспиннинга на параметры нанонитей. Определенные из эксперимента оптимальные условия синтеза нанонитей адекватно согласуются с теоретическими расчетами.

6. Результаты экспериментальных исследований разработанной оптической ячейки на основе электрохромного триоксида вольфрама подтверждают протекание в электрохромном слое структуры процессов электрохимического и электрооптического изменения коэффициента пропускания.

7. Проведено исследование влияния параметров разработанной оптической ячейки на ее электрооптические свойства. Определены оптимальные параметры конструкции. Предложены методы оптимизации оптической ячейки.

## Список опубликованных работ:

1. Кириенко, Д. А. Гибкие электронные устройства на основе оксидов переходных металлов / Д. А. Кириенко, О. Я. Березина, Г. Б. Стефанович // Сборник трудов VIII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», — СПб.:Изд-во Политехн. унта, — 2012. — с. 274-275.

2. Pergament, A. Electrical conductivity of tungsten doped vanadium dioxide obtained by the sol-gel technique / A. Pergament, G. Stefanovich, O. Berezina, D. Kirienko // Thin Solid Films. — 2013. — V. 531. — pp. 572-576.

3. Tatevosyan, S. S. Thermal decomposition of vanadyl acetonate / S. S. Tatevosyan, P. Dementiev, O. Y. Berezina, D. A. Kirienko, V. P. Zlomanov // Abstracts XIX International Conference On Chemical Thermodynamics in Russia, — M.:Изв-во МИТХТ, — 2013. — pp. 322-322.

4. Березина, О. Я. Влияние способа изготовления и легирования на свойства пленок оксидов ванадия / О. Я. Березина, В. П. Зломанов, Д. А. Кириенко, А. Л. Пергамент, С. С. Татевосян, Д. С. Яковлева // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4.

5. Березина, О. Я. Влияние электрополевого воздействия на свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия / О. Я. Березина, Д. А. Кириенко, Т. А. Клочкова, Д. С. Яковлева // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. — 2013. — № 6(135). — с. 107-112.

## Цитируемая литература

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, Л. А. В. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.

2. Максимов, А. И. Основы золь-гель технологии нанокомпозитов. / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров. — СПб: Элмор, 2007. — 255 с.

3. Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology : processing characterization and applications / S. Sakka. — 1st ed. — New York: Springer, 2005. - 792 pp.

4. Doshi, J. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. / J. Doshi, D.H. Reneker // J. Electrostat. — 1995. — № 35. — P. 151.

5. Monk, P. M.S. Electrochromism and electrochromic device. / P. M.S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. — Cambridge: Cambridge University Press, 2007. — 512 pp.

Подписано в печать 01.11.13. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № 382. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ